



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 42 10 396 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 42 10 396.7
㉑ Anmeldetag: 30. 3. 92
㉒ Offenlegungstag: 7. 10. 93

㉓ Int. Cl.⁵:
G 01 N 27/417
G 01 N 33/497
C 23 C 14/08
C 23 C 14/34
C 04 B 35/10
B 41 M 1/34
C 04 B 41/87
A 61 B 5/083

DE 42 10 396 A 1

㉔ Anmelder:
Siemens AG, 80333 München, DE

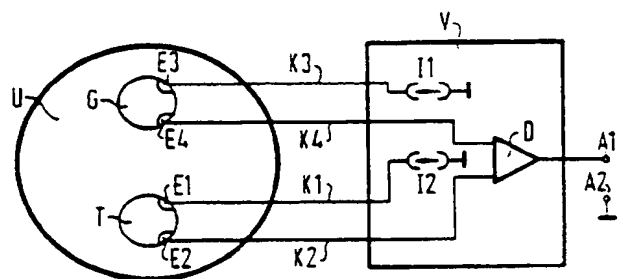
㉕ Erfinder:
Gerblinger, Josef, Dipl.-Phys., 8900 Augsburg, DE;
Meixner, Hans, Dipl.-Phys., 8013 Haar, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉖ Anordnung zur Bestimmung eines Gaspartialdruckes eines Bestimmungsgases in einem Gasgemisch

㉗ Verschärfte umweltpolitische Rahmenbedingungen bedingen einen immer breiteren Einsatzbereich von Sensoren, die zur Detektion von Verbrennungsprodukten geeignet sind. Diese Sensoren werden dazu benutzt, Verbrennungsprozesse zu optimieren, um die Schadstoffemissionen zu minimieren.

Mit der Erfindung wird eine Anordnung beschrieben, die aus einem ersten und zweiten Gassensor, welche aus einem resistiven Material, z. B. einem Metalloxid wie SrTiO_3 bestehen, die dazu geeignet sind Sauerstoffpartialdrücke in Gasgemischen zu detektieren. Der besondere Vorteil bei der erfindungsgemäßen Anordnung besteht darin, daß der zweite Gassensor durch ein gasdichtes Gehäuse vom Gasgemisch abgetrennt wird und so keine Abhängigkeit seines Leitfähigkeitsverhaltens vom Sauerstoffpartialdruck des Gasgemisches aufweist. Er weist aber exakt dieselbe Temperaturabhängigkeit des Leitfähigkeitsverhaltens wie der erste Gassensor auf. So kann man auf - in bezug auf ihr Isolationsverhalten - nicht so zuverlässige Nitrid-Passivierungen des Sensors verzichten.



DE 42 10 396 A 1

BEST AVAILABLE COPY

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 08. 93 308 040/56

7/53

Die steigenden Umweltbelastungen (z. B. Treibhaus-effekt) durch Verbrennungsprodukte (z. B. CO, CO₂, CH_x oder NO_x) haben in den letzten Jahren zu einer immer stärker werdenden Forderung nach einer Reduzierung der Schadstoffemissionen bei Verbrennungsprozessen aller Art geführt.

Aus der Notwendigkeit heraus, die Verbrennungsprozesse zu optimieren, erwächst die Forderung nach Sensoren, die die Verbrennungsprodukte dieser Prozesse mit hinreichender Schnelligkeit und Genauigkeit detektieren können. Im besonderen Maße besteht die Notwendigkeit, Sauerstoffpartialdrücke in Gasgemischen zu detektieren, um so bei Verbrennungsprozessen stöchiometrische Gemische einstellen oder Einhalten zu können. Besonders schadstoffintensive, häufige Verbrennungsprozesse treten beim Betrieb von Verbrennungsmotoren auf: In Kraftfahrzeugen z. B. werden zur Detektion von Sauerstoffpartialdrücken Yttrium-stabilisierte Zirkonoxid ZrO₂ Sensoren verwendet. Diese benötigen für ihren Betrieb ein Sauerstoff Referenzvolumen, welches die Miniaturisierung der Sonden begrenzt/1/.

Im Unterschied zu diesen potentiometrischen Sonden können auch resistive Sauerstoffsensoren eingesetzt werden. Bei diesen Sonden ändert sich die Leitfähigkeit des sensitiven Materials entsprechend dem Sauerstoffpartialdruck der Umgebung des Sensors/2/. Bei genügend hohen Temperaturen stellt sich ein Gleichgewicht zwischen den im Metalloxidgitter, das für die Sensoren Verwendung findet, vorhandenen Sauerstoffleerstellen und den Gasmolekülen der Umgebung ein. Wird z. B. das Angebot von Sauerstoffmolekülen an der Oberfläche des sensitiven Materials verringert, so diffundieren Sauerstoffionen aus dem Metalloxidgitter an die Oberfläche, verbinden sich zu Sauerstoffmolekülen und verlassen schließlich das Gitter.

Dieser Vorgang dauert so lange, bis sich ein chemisches Gleichgewicht zwischen den Konzentrationen der Sauerstoffionen im Gitter und den Sauerstoffmolekülen der Umgebung einstellt. Beim Verlassen der Gitterplätze bleiben Gitterelektronen zurück, die zu einem Anstieg der Elektronenleitung führen. Bei einem Anwachsen der Konzentration von Sauerstoffmolekülen in der Sensorumgebung nimmt das sensitive Material Sauerstoffionen auf. In diesem Fall verringert sich die zur elektrischen Leitfähigkeit beitragende Anzahl von Elektronen. Da die geschilderten Vorgänge reversibel sind, kann jedem Sauerstoffpartialdruck der Sensorumgebung eine bestimmte Leitfähigkeit des sensitiven Materials zugeordnet werden/3/. Resistive Sauerstoffsensoren benötigen im Gegensatz zu potentiometrischen Sauerstoffsensoren keine Referenzatmosphäre. Es steht einer Miniaturisierung dieser Sensoren also nichts im Wege/4/.

Bisher werden vor allem Titanoxid TiO₂ und Zinnoxid SnO₂ als Sensormaterialien für resistive Sauerstoffsensoren verwendet /5,6/. Beide Materialien weisen aber eine Reihe von Nachteilen auf, die den gewünschten Einsatz im Abgastrakt eines Kraftfahrzeuges nicht erlauben. So sind Sensoren aus SnO₂ nur bis Temperaturen von maximal 500°C sinnvoll einsetzbar und besitzen in diesem Temperaturbereich zusätzlich in erhöhtem Maße Querempfindlichkeiten gegenüber CO, HC und H₂. TiO₂ Sensoren sind für den gewünschten Anwendungsfall ebenfalls nicht geeignet, da dieses Material nur bis maximal 950°C einsetzbar ist.

Wie aus der älteren europäischen Anmeldung 91 16 728.6 "Abgassensor in Planartechnologie zur Regelung der Kfz-Motoren" hervorgeht, kann man zur Kompensation von Temperatureffekten mehrere solcher Gassensoren, die dort als Metalloxid-Meßwiderstände bezeichnet werden, in Form von Widerstands-Meßbrücken zusammenschalten, um ein dem Partialdruck eines Gasgemisches proportionales Auswertesignal zu erhalten. Dort wird ein Teil dieser Gassensoren mit Siliziumnitrid passiviert, d. h. ihre Leitfähigkeit ändert sich unabhängig von im Gasgemisch vorhandenen Sauerstoffpartialdruck nur noch in Abhängigkeit der Temperatur. Im allgemeinen werden diese Sensoren beheizt und auf einem Temperaturniveau gehalten, das über der Temperatur des Gasgemisches liegt, in welchen der Gaspartialdruck bestimmt werden soll.

Die dieser Erfindung zugrundeliegende Aufgabe besteht darin, eine weitere Anordnung anzugeben, mit der Partialdrücke von Gasen in Gasgemischen bestimmt werden können.

Diese Aufgabe wird gemäß den Merkmalen des Patentanspruchs 1 gelöst.

Alle übrigen Weiterbildungen der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen.

Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Anordnung besteht darin, daß der zweite Gassensor aus demselben Material besteht wie der erste Gassensor und durch eine geeignete Maßnahme vom Sauerstoffpartialdruck des Gasgemisches unabhängig gemacht worden ist. Es ist durch diese Maßnahme sichergestellt, daß dieser zweite Gassensor dasselbe temperaturabhängige Leitfähigkeitsverhalten aufweist wie der erste Gassensor. Somit kann mit großer Genauigkeit aus den beiden Signalen, die an den Gassensoren gemessen werden können, ein Auswertesignal ermittelt werden, das dem Gaspartialdruck des zu bestimmenden Gases aus dem Gasgemisch proportional ist.

Besonders vorteilhaft bei der erfindungsgemäßen Anordnung ist es auch, daß mit ihr Sauerstoffpartialdrücke bestimmt werden können, denen eine große Rolle bei Verbrennungsprozessen zukommt.

Weiterhin vorteilhaft ist es, Sensoren aus Metalloxiden einzusetzen, da es viele Metalloxide gibt, die Sauerstoff interstitiell gelöst enthalten und somit als Sensor-material in Frage kommen.

Besonders günstig beim Einsatz in der erfindungsgemäßen Anordnung ist die Anbringung eines gasdichten Gehäuses als Konstanthaltungsmittel, da es eine einfache konstruktive und geeignete Maßnahme darstellt, um den Gaspartialdruck über dem zweiten Gassensor T konstant zu halten.

Besonders geeignet für den Einsatz als Sensormaterialien in der erfindungsgemäßen Anordnung sind SrTiO₃, TiO₂, oder CeO₂, da sie aufgrund ihrer Materialeigenschaften ein besonders günstiges Detektionsverhalten für Sauerstoffpartialdrücke aufweisen.

Weiterhin vorteilhaft bei der erfindungsgemäßen Anordnung ist es beide Gassensoren auf einem Substrat aufzubringen, um die Abmessung der Anordnung zu verkleinern.

Günstig ist auch der Einsatz des Sputterverfahrens zur Aufbringung der Sensorgeometrie auf das Substrat, da damit das Meßverhalten der beiden Gassensoren genau eingestellt werden kann.

Vorteilhaft ist auch die Anwendung des Siebdruckverfahrens zur Aufbringung der Sensorgeometrie auf das Substrat, da es für die Massenproduktion besonders geeignet ist.

BEST AVAILABLE COPY

Vorteilhaft ist es, in der erfindungsgemäßen Anordnung ein Substrat aus Al_2O_3 zu verwenden, da es in bezug auf seine Temperatureigenschaften besonders für den Einsatz bei hohen Temperaturen geeignet ist.

Besonders günstig ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Anordnung zur Durchführung eines Verfahrens welches die Atemfunktion von Lebewesen überwacht, da die Ansprechzeiten der verwendeten Sensoren Kurz sind und sie genaue Sauerstoffpartialdruckmessungen erlauben.

Im folgenden wird die erfindungsgemäße Anordnung durch Figuren näher erläutert.

Fig. 1 zeigt ein Ausführungsbeispiel der erfindungsgemäßen Anordnung.

Fig. 2 zeigt ein Beispiel eines Sensoraufbaues der erfindungsgemäßen Anordnung.

In Fig. 3 ist die Leitfähigkeit der Sensoren in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks bei unterschiedlichen Temperaturen dargestellt.

In Fig. 1 ist ein Beispiel der erfindungsgemäßen Anordnung dargestellt. Sie zeigt ein Gasgemisch U, einen ersten Gassensor G und einen zweiten Gassensor T. Der erste Gassensor G weist Anschlüsse E3 und E4 auf. Der zweite Gassensor T weist Anschlüsse E1 und E2 auf. Am ersten Gassensor kann ein Signal S1 gemessen werden und am zweiten Gassensor wird in Abhängigkeit der Temperatur ein Signal S2 gemessen.

Über elektrisch leitende Verbindungsleitungen K1 bis K4 die gleich numeriert sind wie die Anschlüsse E, mit denen sie verbunden sind, sind der erste Gassensor G und der zweite Gassensor T mit einer nachgeschalteten Verarbeitungseinheit V verbunden. In der nachgeschalteten Verarbeitungseinheit V befinden sich eine Konstantstromquelle I1, die beispielsweise einen Strom von 100 Mikroampere liefert. Diese Konstantstromquelle I1 versorgt den ersten Gassensor G mit einem Konstantstrom. Bei einer Widerstandsänderung des ersten Gassensors findet an ihm ein Spannungsabfall statt. Eine zweite Konstantstromquelle I2 innerhalb der Verarbeitungseinheit V, ist mit dem zweiten Gassensor verbunden, der ein nur von der Temperatur abhängiges Signal liefert. Im Falle einer Widerstandsänderung am zweiten Gassensor T findet dort ein Spannungsabfall statt. Diese beiden Spannungsabfälle, die an dem ersten Gassensor und an dem zweiten Gassensor stattfinden, werden einem Differenzverstärker D zugeführt, dieser subtrahiert diese beiden Spannungsabfälle und liefert an den Ausgängen A1 und A2 ein dem Partialdruck eines Gases innerhalb des Gasgemisches proportionales Ausgangssignal. Hier wird der Sauerstoffpartialdruck bestimmt. Der Differenzverstärker D kann beispielsweise aus einem Operationsverstärker aufgebaut sein. Dieser Operationsverstärker ist beispielsweise beschaltet wie es in U. Tietze, CH. Schenk, "Halbleiterschaltungstechnik" (9. Auflage) unter Subtrahierer beschrieben ist.

Die Widerstandsänderung des ersten Gassensors, bzw. die Leitfähigkeitsänderung des ersten Gassensors unter Einfluß von Sauerstoffpartialdruckänderungen des Gasgemisches U läßt sich wie folgt erklären: Im Falle einer Partialdruckzunahme des Sauerstoffes versuchen Sauerstoffmoleküle in das Gitter, aus dem der erste Gassensor aufgebaut ist, einzudringen. Sie spalten sich zu Ionen auf und diffundieren in das Gitter ein. Im Gitter binden diese Sauerstoffionen Elektronen an sich und das Gitter verarmt so langsam an Elektronen. Die Leitfähigkeit nimmt ab. Das heißt der Widerstand wird größer. Mit zunehmender Eindiffusion in das Gitter wird ein anderer Leitungseffekt dominierend. Die De-

fektelektronenleitung, d. h. Löcherleitung. Die Leitfähigkeit des ersten Gassensors G nimmt wieder zu, bzw. der Ohm'sche Widerstand nimmt wieder ab. Diese beschriebenen Vorgänge sind reversibel. Falls also eine Partialdruckabnahme im Gasgemisch U stattfindet, so diffundieren die Sauerstoffionen wieder aus dem Gitter des ersten Gassensors heraus und bilden Sauerstoffmoleküle. Dabei hinterlassen sie im Gitter die Elektronen, die sie vorher an sich gebunden hatten und die Leitfähigkeit des Sensormaterials nimmt wieder zu, bzw. der Ohm'sche Widerstand nimmt ab. Diese Änderungen können mit der Verarbeitungseinheit V festgestellt werden und führen zu einer Änderung im Ausgangssignal, daß an den Anschlüssen A1 und A2 abgegeben wird.

Fig. 2 zeigt die erfindungsgemäße Anordnung am Beispiel eines Sensoraufbaues. Es sind dargestellt Elektroden E1 bis E4 und ein Substrat S, ein zweiter Gassensor T und ein erster Gassensor G sowie ein gasdichtes Gehäuse A. Die Gassensoren können beispielsweise aus SrTiO_3 oder Ti_2O_3 oder CeO_2 ausgeführt sein. Die einzelnen Bestandteile der erfindungsgemäßen Anordnung können beispielsweise durch Sputtern oder Siebdruck aufgebracht sein. An den Elektroden E1 und E2 kann analog zur Fig. 1 das Signal S2 abgegriffen werden. An den Elektroden E3 und E4 kann wie in Fig. 1 am ersten Gassensor G das Signal S1 gemessen werden. Als Substrat in diesem Aufbau dient beispielsweise Al_2O_3 . Wie man besonders vorteilhaft aus Fig. 2 erkennen kann, ist für den zweiten Gassensor T als Abschirmungsmaßnahme vom Gasgemisch nur das gasdichte Gehäuse erforderlich. Dadurch wird erreicht, daß der zweite Gassensor nicht auf Partialdruckänderungen reagiert und somit seine Leitfähigkeit nur in Abhängigkeit der Temperatur und nicht in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck ändert. Unsicherheiten, wie sie bei der Passivierung mit Nitridverbindungen auftreten können, kommen nicht vor.

In Fig. 3 ist die Leitfähigkeit und der Sauerstoffpartialdruck in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt. Es werden dargestellt das Leitfähigkeitsverhalten des ersten Gassensors σ_G und des zweiten Gassensors σ_T bei zwei verschiedenen Temperaturen T1 und T2. Auf der horizontalen Achse ist der Logarithmus des Sauerstoffpartialdrucks des Gasgemisches U aufgetragen und auf der vertikalen Achse der Logarithmus der Leitfähigkeit σ . In diesem Fall ist T1 größer als T2 und wie man erkennen kann, steigt die Leitfähigkeit mit zunehmender Temperatur an. Bei der Temperatur T2 weist die Leitfähigkeit des zweiten Gassensors T keine Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck auf. Das sieht man daran, daß $\sigma_T(T_2)$ über den gesamten Druckbereich konstant bleibt. Deutlich ist erkennbar, daß der erste Gassensor G eine Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck aufweist. Dies erkennt man aus dem Verlauf der Geraden $\sigma_G(T_2)$. Auch bei der Temperatur T1 kann man erkennen, daß der zweite Gassensor T keine Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck aufweist. Dies ergibt sich aus der Geraden $\sigma_T(T_1)$. Sie verläuft über den gesamten Druckbereich konstant. Der erste Gassensor weist auch bei der höheren Temperatur T1 eine Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck des Gasgemisches U auf, wie man dies am Verlauf der Geraden $\sigma_G(T_1)$ erkennen kann. Weiterhin ist zu bemerken, daß sich die Partialdruckabhängigkeit des ersten Gassensors G bei der höheren Temperatur T1 durch eine Parallelverschiebung der Gerade bei der niederen Temperatur T2 ableiten läßt. Ebenso gilt dies für die Abhängigkeit des zweiten Gassensors bei T1 und T2. Die läßt sich auch

BEST AVAILABLE COPY

durch Parallelverschiebung ineinander überführen. Deutlich kann man erkennen, daß der Betragsunterschied $\Delta \sigma$ bei einem Umgebungsdruck P_1 bei den Temperaturniveaus T_1 und T_2 gleichbleibt. Diese Bedingung ist besonders wichtig für die erfindungsgemäße Anordnung, da nur so direkt der Sauerstoffpartialdruck des Gasgemisches ermittelt werden kann, und die Temperaturabhängigkeit durch die Differenzbildung zwischen dem Signal des zweiten Gassensors und dem Signal des ersten Gassensors bei beliebigen Temperaturen herausfällt.

Literaturliste:

- /1/ Velasco, G. und Pribat, D.: Microionic Gas Sensors for Pollution and Energy Control in the Consumer Market, Proc. 2. Int. Meeting on Chemical Sensors, Bordeaux (1986), S. 79—94, 15
- /2/ Kofstad, P.: Nonstoichiometry, Diffusion and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides Wiley + Sons, New York, Reprint Edition (1983), 20
- /3/ Härdtl, K.H.: Ceramic Sensors Sci.Ceram, 14 (1988), S. 73—88,
- /4/ Schönauer, U.: Dickschicht-Sauerstoffsensoren auf der Basis keramischer Halbleiter Tech-Mess., 56,6 (1989), S. 260—263, 25
- /5/ Hoshino, K., Peterson, N.L. u. Wiley, C.I.: Diffusion and Point Defects in TiO_2 J.Phys.Chem.Solids, 46, 12 (1985), S. 1397—1411,
- /6/ Göpel, W.: Solid-State Chemical Sensors: Atomistic Models and Research Trends Sensors and Actuators, 16 (1989), S. 167—193. 30

Patentansprüche

1. Anordnung zum Bestimmen eines Gaspartialdruckes eines Bestimmungsgases in einem Gasgemisch (U), bei der 35
 - a) ein erster Gassensor (G) aus einem ersten Material vorgesehen ist, das in Abhängigkeit des zu bestimmenden Gaspartialdruckes seine elektrische Leitfähigkeit bzw. seinen Ohm'schen Widerstand ändert, so daß am Gassensor (G) ein erstes Meßsignal (S1) zur Bestimmung des Gaspartialdruckes gemessen wird, 40
 - b) ein zweiter Gassensor (T) aus demselben Material wie der erste Gassensor (G) vorgesehen ist, an dem durch Konstanthaltungsmittel sichergestellt wird, daß ihn ein Gas mit stets gleichem Gaspartialdruck des Bestimmungsgases umgibt, der sonst den gleichen Umgebungsbedingungen wie der erste Gassensor (G) unterliegt, und an dem ein zweites Meßsignal (S2) gemessen wird, 50
 - c) sich ein dem zu bestimmenden Gaspartialdruck proportionales Auswertesignal unabhängig von der Temperatur des Gasgemisches dadurch ergibt, daß das zweite Meßsignal (S2) vom ersten Meßsignal (S1) subtrahiert wird. 55
2. Anordnung nach Anspruch 1, bei der der Sauerstoffpartialdruck eines Gasgemisches (U) bestimmt wird. 60
3. Anordnung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, bei dem das Sensormaterial der Gassensoren (G, T) ein Metalloxid ist. 65
4. Anordnung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei der das Konstanthaltungsmittel am zweiten Gas-

sensor (T) ein gasdichtes Gehäuse ist.

5. Anordnung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei der das Sensormaterial $SrTiO_3$ oder TiO_2 oder CeO_2 ist.
6. Anordnung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bei der die Gassensoren (G, T) auf einem Substrat (5) aufgebracht sind.
7. Anordnung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, bei der die Aufbringung auf das Substrat durch Sputtern erfolgt.
8. Anordnung nach Anspruch 6, bei der die Aufbringung durch Siebdruck erfolgt.
9. Anordnung nach Anspruch 6, bei der das Substrat (S) Al_2O_3 ist.
10. Verfahren zur Verwendung der Anordnung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, zur Überwachung der Atemfunktion eines Lebewesens, bei dem die durch den Atemvorgang bewirkte periodische Sauerstoffpartialdruckänderung der ausgeatmeten Luft ermittelt wird und Unregelmäßigkeiten der Periode ausgewertet werden.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

BEST AVAILABLE COPY

- Leerseite -

BEST AVAILABLE COPY

